

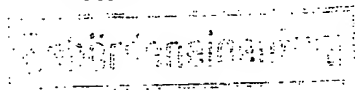
⑤1

Int. Cl. 2:

C 57-14

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 21 66 737 A1

①1

# Offenlegungsschrift 21 66 737

②1

Aktenzeichen: P 21 66 737.8-42

②2

Anmeldetag: 2. 4. 71

④3

Offenlegungstag: 5. 6. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

2. 4. 70 USA 25097

1. 3. 71 USA 119608

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen von chromhaltigen, wässrigen Lösungen

⑥2

Ausscheidung aus: P 21 16 299.2

⑦1

Anmelder: E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter: Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.; Brauns, H.-A., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Erfinder: Deyrup, Alden Johnson, West Chester, Pa. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

BEST AVAILABLE COPY

⊕ 5. 75 509 823/890

13/90

DT 21 66 737 A1

Patentanwälte

Dr. Ing. Walter Abitz

Dr. Dieter F. Morf

Dr. Hans-A. Brauns

8 München 60, Franz-Josef-Str. 28

P. 2166737.8  
20. Dezember 1974  
PC-3674/3674-A - Div. 2

P 21 16 299.2-42 - Tr.A. 2

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
Wilmington, Delaware (V.St.A.)

---

Verfahren zum Herstellen von chromhaltigen,  
wässrigen Lösungen

---

Die Erfindung befasst sich mit einem Verfahren zum Herstellen von chromhaltigen, wässrigen Lösungen sowie eine Verwendung dieser Lösungen zur Erhöhung der Haftfestigkeit eines Substrats aus Metall, Metalloxid oder Glas an Kunststoff.

Koordinationskomplexe von Chrom(III) mit bestimmten dibasischen Säuren, wie beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure und Weinsäure sind aus Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Chrom, Teil B - Verlag Chemie GmbH, Seite 408 bis 424 (1962) bekannt. Aus dieser Literaturstelle ergibt sich, dass die Chemie dieser Komplexe kompliziert ist. Soweit bekannt, wur-

2

den bisher keine Koordinationskomplexe von Chrom(III) mit Fumarsäure hergestellt oder darüber in der Literatur berichtet.

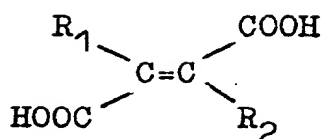
Zahlreiche organische Polymere, z. B. die Polyolefine, sind als Montageklebstoffe, z. B. zur Vereinigung von Metallteilen oder zur Herstellung dauerhafter Schutz- oder Dekorationsüberzüge auf Metall- oder Metalloxidsubstraten nicht gut geeignet, weil die erhaltene Haftung nicht beständig ist, insbesondere in Gegenwart von Feuchtigkeit unter beanspruchenden Bedingungen. Obgleich sie also den Vorteil geringer Kosten und die latenten Vorteile von Festigkeit, Zähigkeit und chemischer Inertheit liefern, ist von den Olefinpolymeren, z. B. den Polyäthylenen und Polypropylenen, bekannt, dass sie an Metallen sehr schlecht haften. Es wurde festgestellt, dass verschiedene andere Polymere begrenzte Verwendung als Strukturklebstoffe oder als Überzüge für Substrate aufweisen, weil die mit dem Substrat gebildeten Haftbindungen nicht so gut sind, wie es für viele Zwecke erwünscht ist.

Es ist bekannt, Carboxylgruppen in Polymere beispielsweise durch Aufpfropfen oder Mischpolymerisieren einzuführen, um deren Haftungsgeschwindigkeit zu verbessern. Dadurch wird jedoch gewöhnlich die physikalische Festigkeit verschlechtert und häufig die Haltbarkeit der Haftverbindung mit reaktiven Metallen, wie Stahl, Eisen und Kupfer verschlechtert. Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um die Haftung von Polyäthylen an Metallen zu verbessern. So werden gemäss der US-PS 2 838 437 in das Polyäthylen bestimmte ungesättigte organische Säuren eingearbeitet oder die Polyäthylenoberfläche oder die Oberfläche, die daran haften soll, mit einer derartigen Säure behandelt. Gemäss der US-PS 3 038 847 werden Grundierungsüberzüge aus verschiedenen Aminoalkylsiliciumverbindungen auf Metalloberflächen aufgebracht, bevor Überzüge organischer Polymerer darauf aufgebracht werden. Die

US-PS 3 466 207 beschreibt die Vorbehandlung von Metallsubstraten mit einer wässrigen Lösung einer aliphatischen Carbon-säure, vorzugsweise nach einer Behandlung mit einer wässrigen anorganischen Säurelösung, die sechswertiges Chrom enthält, bevor ein Olefinpolymeres auf das Metallsubstrat aufgebracht wird. Jedoch sind die sich daraus ergebenden Verbesserungen gewöhnlich Verbesserungen hinsichtlich der Geschwindigkeit, der Entwicklung der Haftfähigkeit (was sich im allgemeinen durch Steigerung der Ablösungs- und Überlappungsscherfestigkeiten im Vergleich zu frisch hergestellten Versuchsproben anzeigt), ohne irgendeine merkliche Verbesserung hinsichtlich der Haltbarkeit der Haftung unter Zug in Gegenwart von Feuchtigkeit. In einigen Fällen führen die Vorschläge zur Verbesserung der Ablösungsfestigkeit tatsächlich zu einer Verschlechterung der Haltbarkeit der Haftung unter Zug in Gegenwart von Feuchtigkeit. Da ein Montageklebstoff die Fähigkeit besitzen muss, einen praktisch fortgesetzten Zug in vorher-sagbarer und abhängiger Weise in unserer feuchten Umgebung auszuhalten, stellt eine bloße Beschleunigung der Haftung, obgleich nützlich, häufig nur einen begrenzten praktischen Wert dar, wenn nicht das Problem der schlechten Dauerhaftigkeit bzw. Beständigkeit der Haftung gleichfalls gelöst ist oder gelöst werden kann. In ähnlicher Weise sind polymere Schutz- oder Dekorationsüberzüge auf korrodierbaren Metallen, wie Eisen oder Stahl, von begrenztem praktischen Wert, wenn die physikalischen Kräfte bei der Rostzunahme den Überzug von einem Kratzer oder Riss wegstossen können und dadurch sich korrosive Fehlstellen des Überzugs ausbreiten.

Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zum Herstellen von chromhaltigen, wässrigen Lösungen, bestehend aus einem oder mehreren wasserlöslichen Koordinationskomplexen, deren wässrige Lösungen eine purpurblaue Farbe aufweisen, aus (a) Chrom(III), das sich aus einem wasserlöslichen Salz davon mit nicht koordinierten Nitrationen ableitet, wobei das Salz in Wasser  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ergibt, und

(b) einer trans-Säure der Formel



worin  $R_1$  und  $R_2$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkylreste,  $-CH_2COOH$  oder Phenylreste bedeuten, mit der Massgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der trans-Säure eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis einschliesslich 10 ist und das Verhältnis von Chrom(III) zu Säure zu Nitration in dem Komplex ungefähr 1 : 1 : 2 beträgt, und Wasser, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Chrom(III)-Salz, das das Hexaaquachromion ergibt, mit der entsprechenden Säure in wässriger Lösung bei 70 bis 100° C und einem pH-Wert von 0,29 bis 2,3, bis die Lösung eine purpurblaue Farbe aufweist, umsetzt und die Lösung abkühlt, sowie eine Verwendung dieser Lösungen zur Erhöhung der Haftfestigkeit eines Substrats aus Metall, Metalloxid oder Glas an Kunststoff, die dadurch gekennzeichnet ist, dass man entweder die fertige Lösung verwendet oder das Substrat bei deren Herstellung anwesend sein lässt.

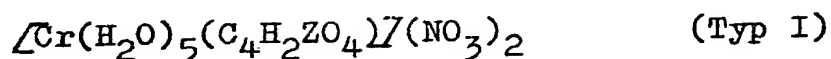
In der Bedeutung von Alkyl können  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Methyl oder Äthyl bedeuten.

Der Chrom(III)-Komplex mit der Säure kann entweder ein Anion oder ein Kation oder sogar neutral sein. Bevorzugte trans-Säuren sind Fumarsäure und Mesaconsäure. Koordinationskomplexe sind beispielsweise Fumarato-chrom(III)-nitrat, Aconitato-chrom(III)-nitrat und Mesaconato-chrom(III)-nitrat.

Wenn die Säure Fumarsäure ist, weisen die wässrigen Lösungen der Komplexe, deren Zusammensetzung variabel sein kann,

eine purpur-blaue Farbe auf und ergeben ein charakteristisches Breitband-Lichtabsorptionsspektrum, das Maxima bei etwa 5730 Å und 4120 Å hat.

Bevorzugte Lösungen sind solche, in denen der Koordinationskomplex etwa der Formel



entspricht. In dieser angenäherten Formel bedeutet Z eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe oder vorzugsweise Wasserstoff.

Speziell wird zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens eine wässrige Lösung eines Chrom(III)-Salzes, das das Hexaaquochrom(III)-Ion  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ergibt, mit Fumarsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon, welches das Hydrogenfumaratanion  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-$  oder das Fumaratanion  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$  ergibt, bei einem pH-Wert von 0,29 bis 2,3 bei 70 bis 100° C erhitzt. Die Erhitzungszeit soll so sein, dass die erhaltene Lösung das oben charakterisierte Absorptionsspektrum ergibt.

Bei der erfindungsgemässen Verwendung der Lösungen zur Erhöhung der Haftfestigkeit eines Substrats aus Metall, Metalloxid oder Glas an Kunststoff wie organischen Polymeren oder Klebstoffen wird das Substrat mit der Lösung befeuchtet und danach getrocknet. Nach einem bevorzugten Verfahren wird das Substrat mit der Lösung bei einer Temperatur, bei der die Lösung flüssig ist, in Berührung gebracht und dann getrocknet.

Die Zeichnung ist eine graphische Darstellung, welche die Breitbandlichtabsorptionsspektren für Lösungen vom Typ I, und Dinatriumfumarat wiedergibt.

Wenn hier auf Komplexe von  $\text{Cr}^{+3}$  und trans-Säuren (z. B. Fumarsäure) Bezug genommen wird, bedeutet das nicht, dass in dem Komplex die Säure selbst mit  $\text{Cr}^{+3}$  komplexiert ist;

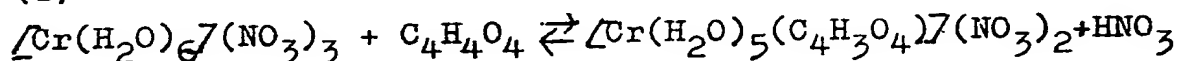
natürlich sind Anionen der Säure an dem Komplex beteiligt. Im Fall von Fumarsäure sind die Anionen das Hydrogenfumaratanion ( $\text{H}_3\text{C}_4\text{O}_4$ )<sup>-</sup> und das Fumaratanion ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ )<sup>=</sup>.

Der Ausdruck "nichtkoordiniert" bedeutet, dass das Anion sich ausserhalb der inneren Koordinationsphäre des  $\text{Cr}^{+3}$ -Kations befindet. Die Komplexe können in wässriger Lösung entweder in nichtpolymerisierter Form oder in verschiedenen Polymerisationsgraden vorliegen. Obgleich die Komplexe wasserlöslich sind und in wässriger Lösung stabil bleiben, ist deren Wasserlöslichkeit im Charakter nicht der von wasserlöslichen Materialien, wie übliches Salz und Zucker, die aus wässriger Lösung vollständig dehydratisiert werden können und dann in Wasser wieder gelöst werden können, vollkommen gleich. In den meisten Fällen wird beobachtet, dass die Komplexe der Erfindung, wenn sie aus der Lösung entfernt in einen vollständig trockenen Zustand überführt werden, in Wasser unlöslich werden, wobei dies vermutlich auf eine gewisse Art von Polymerisation zurückzuführen ist. In den Komplexen liegt das Kombinationsverhältnis von Chrom zu Fumarat bei etwa 1 : 1. Vermutlich befindet sich nur eine Carboxylgruppe der Fumarsäure in innerer Koordination mit dem  $\text{Cr}^{+3}$ -Kation. Der Nachweis der Zusammensetzungen und Strukturen dieser Komplexe ist ausserordentlich schwierig, weshalb die angegebene Formel als angenähert betrachtet werden sollte. Es kann also sein, dass das Verhältnis von Säure zu  $\text{Cr}^{+3}$  etwas grösser oder geringer ist als 1. Es sei darauf hingewiesen, dass die in der angenäherten Formel wiedergegebenen Komplexe in verschiedene Säure- und Basenformen durch entsprechende Zugabe von Säuren oder Basen ohne Verlust ihrer charakteristischen Eigenschaften und Verwendbarkeit überführt werden können.

Die Gesamtreaktionen, nach denen die vorliegenden Komplexe

hergestellt werden, können weitgehend als Reaktionen betrachtet werden, bei denen ein Ersatz anderer Arten, gewöhnlich Wassermoleküle, die mit dem  $\text{Cr}^{+3}$ -Kation koordiniert sind, durch eine oder beide Carboxylgruppen der Fumarsäure stattfindet, z. B.:

(1)



I

Die vorstehende Gesamtreaktion stellt direkt keinen günstigen Weg zur Herstellung der Komplexe dar, ausgenommen möglicherweise in einigen Fällen, wo sie in geringen Konzentrationen hergestellt werden sollen.

Die vorstehende Reaktion (1) ist reversibel und führt zur Bildung lediglich geringfügiger Mengen der gewünschten Komplexe, da das Nebenprodukt Salpetersäure dazu neigt, die Reaktion rückwärts zu treiben.

Der allgemeine Weg zur Herstellung der Komplexe (Typ I) liegt in der Ausgangsreaktion (1), indem die Reaktionsteilnehmer zusammen in einer Wasserlösung während eines Zeitraums bei erhöhter Temperatur gehalten werden, dann die Lösung gekühlt wird und entweder neutralisiert wird oder ein Teil des gebildeten Salpetersäurenebenproduktes entfernt wird; dann wird die Temperatur der Lösung erhöht, um die Reaktion weiter zur Vervollständigung zu bringen, diese Stufen werden wiederholt, bis die Reaktion beendet ist oder der gewünschte Grad der Vervollständigung erreicht ist. Die gewünschten Reaktionen werden also stufenweise in mehr als einer Erhitzungsstufe vorwärts getrieben, wobei ein Teil des Nebenproduktes Salpetersäure zwischen aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen neutralisiert oder entfernt wird. Während der verschiedenen Stufen ist es notwendig, den pH-Wert der Reaktionslösung innerhalb bestimmter angenäherter Grenzen



zu regeln. Wenn diese Begrenzungen überschritten werden, kann Typ I wenigstens teilweise in einen Komplex der Formel  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)]\text{NO}_3$  (Typ II) überwechseln.

Bei der Herstellung von I soll der pH-Wert (gemessen bei 25° C) der Reaktionslösung nach der anfänglichen partiellen Reaktion des Hexaaquochrom(III)-Salzes mit Fumarsäure bei hoher Temperatur etwa 1 nicht überschreiten, bis sämtliche anschliessende Reaktionsstufen bei hoher Temperatur beendet sind.

Bei den vorstehend angeführten Herstellungsmethoden wird aus dem Umstand Nutzen gezogen, dass die entweder zu dem gewünschten oder zu einem anderen Koordinationsaustausch führenden Reaktionen bei tiefen Temperaturen sehr langsam verlaufen, während die gewöhnlichen Säure-Basereaktionen bei diesen Temperaturen noch sehr rasch verlaufen. Der bei den Herstellungsverfahren stattfindende Verlauf der Koordinationsreaktionen kann durch Farbwechsel verfolgt werden. Somit ist die Farbe des Ausgangshexaaquochromions purpurblau, und obgleich der in der erfindungsgemäss hergestellten Lösung vorliegende Komplex sich sichtbar wenig hinsichtlich der Farbe davon unterscheidet, ist sein Lichtabsorptionsspektrum in charakteristischer Weise unterscheidbar. Anzeichen von Schleier und Trübung zeigen im allgemeinen einen Herstellungsfehler an, der gewöhnlich zur vollständigen Ausfällung führt und die Lösungen unbrauchbar macht.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren ist die Anzahl der Erhitzungs- und Kühlstufen (mit Neutralisierung) nicht kritisch, vorausgesetzt die obigen pH-Wertbegrenzungen werden beachtet und die Reaktionen werden vorwärtsgetrieben, um die Umwandlung in den gewünschten Komplex zu erreichen, der durch Lichtabsorptionsspektrum geprüft werden kann.

Es können Lösungen hergestellt werden, die den Komplex in Konzentrationen äquivalent wenigstens 0,5 Grammatom Chrom/l

enthalten, wobei am häufigsten die Konzentration im Bereich des Äquivalents von etwa 0,05 zu 0,5 Grammatom Chrom/l liegt. Wenn die Herstellung beendet ist und keine weitere Erhitzungsstufen erfolgen, besitzt die Produktlösung eine brauchbare Lebensdauer bei jedem beliebigen pH-Wert innerhalb des Bereichs von etwa 0,2 bis etwa 4,5, wo Ausfällung auftritt. Maximale Stabilität tritt bei einem pH-Wert oberhalb von 1 ein, z. B. im Bereich von etwa 2 bis 4, da bei einem pH-Wert von 1 oder darunter eine langsame Umkehr selbst bei Raumtemperatur wegen der Reaktion des Komplexes mit dem Nebenprodukt Salpetersäure unter Bildung des Hexaaquochromions und von Fumarsäure erfolgt. Diese Umkehr wird durch Erhöhung des pH-Wertes auf 2 bis 4 vor der Lagerung erheblich herabgesetzt. Diese Veränderung des pH-Wertes nach der Herstellung ist natürlich nicht wesentlich, wenn die Lösung direkt verwendet werden soll. Jedoch neigen selbst unter den obigen für die Lagerung bevorzugten pH-Bedingungen die Lösungen bei Lagerung bei Temperaturen oberhalb von etwa 35° C dazu, entweder teilweise oder vollständig in Lösungen des Komplexes vom oben angegebenen Typ II überführt zu werden. Wenn daher eine derartige Umwandlung unerwünscht ist, sollten Lösungen des Typs I im allgemeinen bei einer Temperatur unterhalb von etwa 35° C und bei einem pH-Wert von 0,2 bis 4, bevorzugt 2 bis 4, gelagert werden. Lösungen aus I können konzentriert werden, z. B. durch Eindampfen unter derartigen Temperatur- und pH-Bedingungen.

Bei Durchführung von Herstellungen der vorliegenden Komplexe, wie oben allgemein angegeben, werden die Reaktionen zur Erzeugung der Komplexe fortschreitend langsamer, je niedriger die Reaktionstemperatur ist. Folglich wird es bevorzugt, dass die Wärmereaktionsstufen bei etwa der normalen Siedetemperatur der Reaktionslösung, z. B. bei 70 bis etwa 100° C, durchgeführt werden. Die Reaktionszeit, d. h. die Gesamtzeit bei der erhöhten Temperatur sollte natürlich ausreichend sein, um die gewünschte Umwandlung in den Komplex herbeizuführen. Somit ergibt sich eine bestimmte brauchbare Umwandlung im allgemeinen in 5 Minuten bei 100° C und während etwas längerer

Zeiten bei niedrigeren Temperaturen. Vollständige Umwandlung des Chrom(III)-Rohmaterials in dem gewünschten Komplex erfordert im allgemeinen eine Mindestgesamtzeit von etwa 40 Minuten bei  $100^{\circ}\text{C}$ , jedoch werden gewöhnlich etwas längere Gesamtzeiten von 2 bis 4 Stunden angewandt, um die Vollständigkeit der Umwandlung sicherzustellen. Noch längere Zeiten, z.B. über 6 Stunden, können angewandt werden, sind jedoch im allgemeinen nicht erforderlich.

Die als Zwischenstufe für die Hochtemperaturreaktionsstufen erfolgenden Reaktionsstufen zur Neutralisation der Nebenproduktsäure sollten im allgemeinen bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, z. B. bei Temperaturen nicht über etwa  $35^{\circ}\text{C}$ , um unerwünschte Koordinationsreaktionen zu vermeiden, die zur Ausfällung von inaktiven Materialien führen könnten. Temperaturen von etwa Raumtemperatur, z. B. 20 bis  $30^{\circ}\text{C}$ , sind sehr zufriedenstellend und bevorzugt.

Chrom(III)-Verbindungen, welche Hexaaquochromionen in wässriger Lösung ergeben, können als Chrom(III)-Roh- bzw. Ausgangsmaterial bei der Herstellung der erfindungsgemässen Komplexe verwendet werden. Chrom(III)-nitrat,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , wobei  $n$  6 bis 9 sein kann, ist das bevorzugte Salz.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird am besten Fumarsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  selbst verwendet. Das Chrom(III)-Salz und die Fumarsäurereaktionsteilnehmer können in irgendeinem gewünschten Verhältnis verwendet werden, jedoch wird im allgemeinen bevorzugt, dass ein stöchiometrischer Überschuss an Fumarsäure verwendet wird, um die Umwandlung des Chrom(III)-Reaktionsmittels in den gewünschten Komplex zu fördern. Es wird daher ein grosser

Überschuss an Fumarsäure, z. B. bis zu ihrer Löslichkeitsgrenze von etwa 10 Gew.% bei 100° C bevorzugt. Nach beendeter Reaktion kann der nichtumgesetzte Überschuss an Fumarsäure leicht wiedergewonnen werden, da sie nur wenig löslich in kalten Lösungen bei den angewendeten pH-Wertbedingungen ist. Falls weniger als ein Formelgewicht Fumarsäure je Formelgewicht Chrom(III)-Reaktionsteilnehmersalz verwendet wird, tritt Umwandlung in den gewünschten Komplex ein, jedoch ist offensichtlich eine vollständige Überführung des Chrom(III)-Reaktionsmittels unmöglich, aufgrund des Mangels an Fumarsäure.

Sonderbarerweise ist das cis-Isomere der Fumarsäure, d. h. Maleinsäure, für den vorliegenden Zweck nicht wirksam, und kann nicht anstelle von Fumarsäure eingesetzt werden. Jedoch kann gegebenenfalls eine substituierte Fumarsäure, z. B. Methylfumarsäure (Mesaconsäure) oder Phenylfumarsäure anstelle von Fumarsäure verwendet werden, unter der Voraussetzung, dass der Substituent oder die Substituenten ein oder beide direkt mit den Kohlenstoffatomen der Fumarsäurestruktur verbundene Wasserstoffatome ersetzen, und mit der weiteren Massgabe, dass die trans-Konfiguration beibehalten wird. Da jedoch Fumarsäure nicht toxisch ist und am leichtesten zugänglich ist, wird sie gegenüber diesen substituierten Säuren bevorzugt.

Fast jedes beliebige übliche basische Material kann verwendet werden, um den pH-Wert der Reaktionslösung, wie gefordert, zu erhöhen, z. B. in Stufen zwischen den Reaktionsstufen bei hoher Temperatur, oder den pH-Wert der Reaktionslösungen für die Lagerung zu erhöhen. Beispiele für derartige basische Materialien sind die Alkali- und Ammoniumhydroxide, -carbonate, -bicarbonate, -hydrogenfumarate und -fumarate. Ihre Funktion besteht darin, das Nebenproduktwasserstoffion in geregelter Menge zu entfernen oder zu neutralisieren. Ein geregeltes Entfernen dieses Nebenprodukt-

wasserstoffions kann auch durch ein basisches Ionenaustauschharz erfolgen. Die Anwendung eines derartigen Harzes kann bevorzugt sein, wenn es erwünscht ist, eine Produktlösung zu erhalten, die frei von löslichen Nitraten, die von den Nitratsalzen der Komplexe abweichen, ist. Ein Beispiel eines für den obigen Zweck geeigneten Anionenaustauschharzes ist die Hydroxid- oder Carbonatform eines Harzes der in der US-PS 2 591 573 beschriebenen Art, in dem Stickstoffatome der funktionellen quaternären Ammoniumgruppen durch gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen, z. B. die Methylengruppe, mit dem aromatischen Kern eines vernetzten Copolymeren aus Styrol und Divinylbenzol verbunden ist.

Obgleich die Verwendung einer Base oder eines basischen Ionenaustauschharzes, wie oben angegeben, gewöhnlich zur Herstellung dieser Komplexe mit einem geeigneten Umwandlungsgrad aus dem Ausgangshexaaquochromsalz erforderlich ist, ist dies nicht immer so, da in einigen Fällen das Lösungsmittel Wasser auch als eine Base wirken kann, d. h. unter Entfernen von Wasserstoffionen durch die Reaktion  $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ .

Somit kann die Reaktion (1) weit genug fortschreiten, um eine brauchbare Konzentration an I zu bilden, selbst obgleich keine Base zugegeben wird und selbst obgleich die Lösung noch eine relativ grosse Menge Chrom aus nichtumgesetztem Hexaaquochromion enthält. Die erhaltene Produktlösung fördert die Haftung organischer Polymerisate an Glas oder Metall, obgleich nicht so gut wie die Lösungen, in denen ein grösserer Umwandlungsgrad in den Komplex durch Anwendung eines basischen Materials sichergestellt wurde.

Die Lichtabsorptionen wässriger Lösungen der Komplexe des Typs I sind Breitbandspektren im Bereich von 3000 bis 7500 Å, wie sich aus der Zeichnung ergibt, die in den Kurven dargestellt sind, welche die Spektren für die jeweiligen wässrigen Lösungen und auch eine Kurve für das Spektrum einer

PC-3674/3674-A-Div. 2

13

Lösung von Natriumfumarat  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  wiedergeben. Charakteristische Merkmale der Spektren für Lösungen von I sind in der folgenden Tabelle zusammen mit entsprechenden Merkmalen für eine Lösung aus Chrom(III)-nitrat aufgeführt.

T a b e l l e I

Absorptionsspektren von Lösungen, die 0,025 Grammatom  $\text{Cr}^{3+}$ /l enthalten  
Wellenlänge ( $\gamma$ ) in Å; molare Absorption ( $A_m$ )

	Max 1		Max 2		Max 3		Min 1		Min 2	
	$\gamma$	$A_m$	$\gamma$	$A_m$	$\gamma$	$A_m$	$\gamma$	$A_m$	$\gamma$	$A_m$
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5730	12,4	4090	15,3	---	---	4810	3,3	3400	2,1
Typ I	5730	21,1	4110	20,9	---	---	4855	5,1	3535	8,2

Ausser den in Tabelle I angegebenen charakteristischen Merkmalen wurde gefunden, dass Licht durch Lösungen von I bei 3200 Å bis herunter zu unterhalb von 2600 Å in hohem Masse absorbiert oder tatsächlich vollkommen abgefangen wurde, während Lösungen von Natriumfumarat oder Fumarsäure ein Abfangen oder Abschneiden bei 2990 Å zeigten. Dieser Vergleich ist durch die Kurven der beigegeführten Zeichnung wiedergegeben.

Lösungen von I sind äusserst brauchbar zur Behandlung von Substraten, um die Bindung organischer Polymerisate daran zu verbessern, jedoch differiert die Art und Weise der Verwendung und der speziellen Aufbringungsarten etwas. Lösungen von I eignen sich am besten zur Aufbringung auf Nichtmetallsubstrate, wie beispielsweise Glas, obgleich sie auch in günstiger Weise auf Grundmetall und Metalloxidsubstrate aufgebracht werden. Bei ihren Anwendungen werden die Substrate am besten mit der Behandlungslösung grundiert, d. h. das Substrat wird mit der Lösung benetzt, die man darauf ohne Spülen trocknen lässt, so dass ein dünner Film des getrockneten Materials auf dem Substrat zurückbleibt. Die Wirkung der Behandlung besteht darin, eine unsichtbare, nichtätzende Oberflächenveränderung, möglicherweise die Adsorption einer monomolekularen Schicht der Verbindung herbeizuführen, die bemerkenswert hinsichtlich der Verbesserung der Haftgeschwindigkeit und Haftbeständigkeit von Polymeren an dem Substrat ist.

Wenn zu wenig oder zu viel Komplex ohne Abwaschen je Flächeneinheit des Substrats aufgebracht wird, wird die erhaltene Haftung geringer. Es wird im allgemeinen bevorzugt, stärker konzentrierte Komplexlösungen zu verwenden und wie vorstehend angegeben zu spülen, um die zuverlässigste Haftung von Polymerem an jede beliebige Form des Gegenstandes, gleich ob gebogen, gewellt, hohl, eben, poliert, glatt oder rauh über die gesamte Oberfläche einschliesslich Rändern und Ecken herzustellen.



Eine wirksame Behandlung von Substraten mit Lösungen von I kann unter Verwendung von Lösungen erfolgen, die einen pH-Wert von 0,2 bis 4, bevorzugt 3 bis 3,5, und eine Konzentration von I äquivalent zu etwa 0,0005 bis 0,5, bevorzugt 0,001 bis 0,005 Grammatom Chrom/l aufweisen. Der Kontakt mit dem Substrat kann in einfacher Weise durch Eintauchen des Substrats in die Lösung mit anschliessendem Abführen des Überschusses herbeigeführt werden, oder die Lösung kann auf das Substrat aufgesprüht oder aufgewischt werden. Obgleich die Behandlungslösung bei jeder beliebigen Temperatur, bei der sie flüssig ist, angewendet werden kann, werden Temperaturen nicht höher als etwa 35° C bevorzugt, da bei höheren Temperaturen eine langsame Umwandlung in II eintreten kann. Dieser Kontakt des Substrats mit der Lösung ist lediglich erforderlich, obgleich längere Kontaktzeiten nicht nachteilig sind. Die das Substrat benetzende Lösung wird nach dem Abziehen des Überschusses vorzugsweise auf dem Substrat getrocknet, bevor das organische Polymere darauf aufgebracht wird, so dass darauf ein dünner Film aus trockenen Lösungsrückständen verbleibt. Aus wirtschaftlichen Gründen wird es bevorzugt, die Bedingungen der Lösungskonzentration und Menge der aufgetragenen Lösung so einzustellen, dass nach dem Trocknen ein kaum sichtbares Irisieren zurückbleibt, wobei die Stärke des Rückstandes auf dem Substrat in der Grössenordnung von etwa 1/4 bis dem mehrfachen der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt, z. B. 0,1 bis 2  $\mu$ .

Eine lohnende Behandlung des Substrats vor der Aufbringung des organischen Polymeren kann auch unter Verwendung einer Lösung erreicht werden, die sowohl Fumarsäure (oder eine substituierte Fumarsäure mit bis zu und einschliesslich 10 Kohlenstoffatomen) als auch eine wasserlösliche Chrom(III)-Verbindung, z. B. Chromnitrat, die in Lösung das Hexaaquochrom(III)-Ion ergibt, enthält, ohne eine gesonderte präparative Stufe zur Überführung von gelösten Materialien in I. Wenn daher ein Metallsubstrat einige Minuten bei einer Temperatur von 90 bis 100° C mit einer Lösung aus Chrom(III)-

nitrat und Fumarsäure bei einem pH-Wert von 1,8 bis 2,3 behandelt wird, ergibt sich eine wertvolle Verbesserung der Polymerhaftfähigkeit.

Bei der Behandlung von Substraten mit irgendeiner der oben beschriebenen Behandlungslösungen, insbesondere wenn das Substrat beispielsweise ein Weichstahl ist, der leicht durch Lösungen schwacher Säuren korrodiert wird, kann es erwünscht sein, zu der Lösung ein Korrosionsinhibierungsmittel, beispielsweise eine lösliche sechswertige Chromverbindung, h. B. Natriumchromat, zuzugeben. Die Zugabe einer sechswertigen Chromverbindung in einer etwa 0,001 bis 0,1 Grammatom je Liter äquivalenten Konzentration erfolgt zu diesem Zweck.

Zu Substraten, die in wirksamer Weise mit der einen oder anderen der oben beschriebenen Behandlungslösungen behandelt werden können, gehören alle üblichen Grundmetalle oder deren Legierungen, die normalerweise für Bauzwecke verwendet werden. Derartige Metalle sind solche, die in der Spannungsreihe nicht höher wie Magnesium stehen, beispielsweise Aluminium, Eisen, Stahl, rostfreier Stahl, Kupfer, Messing, Titan, Magnesium, Nickel, Zinn, Weissblech, Zink und Zinkblech. Ferner gehören dazu Metalloxidsubstrate, wie keramische Aluminiumoxid und Titanoxidmaterialien und Glas. Das Substrat kann in irgendeiner gewünschten physikalischen Form vorliegen, z. B. in Form von Folien, Platten, Bahnen oder Stäben oder in zerkleinerter Form, als Draht oder in faserförmiger Form, die üblicherweise zur Verstärkung von Kunststoffgegenständen verwendet werden.

Die Behandlung dieser Substrate mit den beschriebenen Behandlungslösungen ist im allgemeinen wirksam, um wenigstens eine bestimmte wertvolle Verbesserung hinsichtlich der Haftbindung irgendeines anschliessend aufgebrachtten organischen Polymeren mit dem Substrat zu ergeben, wobei das Polymere in seiner endgültig aufgebrachtten Form fest ist und auf das behandelte Sub-

strat in einer nichtwässrigen Form, die das Substrat benetzt, z. B. in geschmolzener Form, in Lösung in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel oder in plastischer Form, aufgebracht werden kann. Vorzugsweise weist das auf das behandelte Substrat aufgetragene Polymere darin dispergiert 0,4 bis 10 Gew.%, bevorzugt 1 bis etwa 6 Gew.%, eines fein zerteilten Aluminiumoxids auf, das einen Gehalt an gebundenem Wasser von nicht mehr als 9 % und eine spezifische Oberfläche von wenigstens 5, bevorzugt 15 bis 700 m<sup>2</sup>/g aufweist, gemessen nach der B.E.T. Stickstoffadsorptionsmethode, die von Nelson und Eggertsen in Analytical Chemistry, Band 30, Seiten 1387-1390 (1958) beschrieben ist. Unter den verschiedenen organischen Polymeren, vorzugsweise mit darin dispergiertem Aluminiumoxid, die in vorteilhafter Weise auf das behandelte Substrat gemäss der Erfindung aufgebracht werden können, werden solche bevorzugt, zu denen die schmelzbaren oder thermoplastischen nichtpolaren oder relativ nichtpolaren Polymeren gehören, wie die Olefinkohlenwasserstoffpolymeren, insbesondere Polyäthylene mit geringer und hoher Dichte, Polypropylen, Äthylen/Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylidenfluorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere, Polycarbonate, wie beispielsweise Bisphenol A-polycarbonat (das Polycarbonat von 4,4'-Isopropylidendiphenol), Polysulfone, z. B. das Polysulfon, das durch Umsetzung des Natriumsalzes von 4,4'-Isopropylidendiphenol mit 4,4'-Dichlordiphenylsulfon hergestellt wird, Polyamide, Polyester und Butadien/Styrol-Copolymere. Zu geeigneten Polyäthylenen gehören lineares Polyäthylen mit hoher Dichte, das durch Hochdruck-Koordinationskatalysereaktion hergestellt wird und lineares Polyäthylen mit geringer Dichte, das durch Koordinationskatalyse bei niedrigem Druck mit Buten-1-Comonomerem hergestellt wird. Wenn das Polymere ein Aluminiumoxid mit hoher Oberfläche aufweisen soll, d. h. ein darin dispergiertes Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von wenigstens 5 m<sup>2</sup>/g, soll es natürlich in Gegenwart dieses Aluminiumoxids stabil sein.

Die Anwendung irgendwelcher der oben beschriebenen Substratvorbehandlungen beschleunigt gewöhnlich die Entwicklung der Haftfestigkeit eines anschliessend aufgetragenen organischen Polymeren erheblich und steigert gleichfalls die Beständigkeit dieser Haftung. Um das grösstmögliche Ausmass an Haftungsbeständigkeit bei fortgesetzter Anwesenheit von Zugbeanspruchung und Feuchtigkeit zu erhalten, wird es bevorzugt, dass das auf das behandelte Substrat aufgetragene Polymere darin dispergiert ein Aluminiumoxid mit hoher Oberfläche, wie oben angegeben, aufweist.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, in denen sämtliche Mengen, Verhältnisse und Zusammensetzungen als Prozentangaben, bezogen auf das Gewicht, aufgeführt sind.

#### Beispiel 1

Entfettete polierte Aluminiumbleche von 0,13 mm wurden verwendet. Ein Paar (a) war unbehandelt. Ein Paar (b) wurde in einer wässrigen Lösung von 50 g/l Fumarsäure,  $C_4H_4O_4$ , bei 90 bis 100° C 5 Minuten behandelt, dann gründlich gespült und getrocknet. Ein drittes Paar (c) wurde 5 Minuten bei 90 bis 100° C in eine wässrige Lösung von 1 g/l Chrom(III)-nitrat,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , die auch 50 g/l Fumarsäure enthielt, eingetaucht, dann gründlich gespült und gewaschen. Diese Folienpaare, von denen lediglich (c) eine Ausführungsform der Erfindung darstellt, wurden mit einem Klebstoff aus reinem linearen Polyäthylen von hoher Dichte zusammengefügt, das durch eine Hochdruckreaktion unter Verwendung eines Koordinationskatalysators (Schmelzindex 3,0), hergestellt wurde und darin dispergiert 5 % feine Teilchen aus einem Aluminiumoxid enthielt, das durch Calcinierung eines Aluminiumoxidhydrats bei 450° C während 2 Stunden hergestellt worden war. Das Aluminiumoxid besass eine spezifische Oberfläche von 700 m<sup>2</sup>/g und einen Gehalt an gebundenem Wasser von weniger als 4 %. Die zusammengefügtten Anordnungen wurden zu einer Klebschicht mit einer Dicke von 0,13 mm während 5 Minuten bei 170° C in einer

Presse gepresst. Die Anordnungen wurden in Wasser gekühlt, dann in Streifen geschnitten, und die Ablösungsfestigkeiten (die Ablösekraft in kg dividiert durch die Streifenbreite in cm) wurden durch Auseinanderziehen in einer üblichen T-Ablösekonfiguration bei einer Geschwindigkeit von 2,5 cm je Minute mit den folgenden Ergebnissen gemessen:

Substrat	Ablösefestigkeit kg/cm (lb/in)
(a) unbehandelt	<0,02 (<0,1)
(b) mit Fumarsäure behandelt	0,04 (0,2)
(c) mit Chrom(III)-Salz + Fumarsäure behandelt	6,3 (35)

Diese Ergebnisse zeigen das überlegene Ausmass der Entwicklung der Haftfähigkeit innerhalb der spezifischen Zeit-Temperaturbedingungen bei Aufbringung, wenn das Substrat mit dem Chromsalz und der Fumarsäure vorbehandelt wird, selbst wenn sie absichtlich nicht unter Bildung eines Koordinationskomplexes vereinigt wurden. Es ergeben sich jedoch keine Angaben bezüglich der Haltbarkeit der Bindefestigkeit.

### Beispiel 2

Eine im wesentlichen die Koordinationsverbindung der Erfindung vom Typ I enthaltende Lösung wurde hergestellt, indem 250 ml einer wässrigen 20,0 g Chrom(III)-nitrat  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und 25 g Fumarsäure enthaltende Lösung 1 Stunde bei  $100^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Die Lösung wurde dann auf 5 bis  $6^\circ\text{C}$  gekühlt und filtriert, um die überschüssige Fumarsäure, die auskristallisierte, abzufiltrieren. Es wurde festgestellt, dass das dunkelblaue Filtrat bei einem pH-Wert von 0,58 vorlag. Die Lösung wurde mit dem Siebenfachen ihres Volumens an Wasser verdünnt, und erreichte bei dieser Verdünnung einen pH-Wert von 1,69. Die Lösung wurde dann durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf pH 3,20 eingestellt. Obgleich nur ein Teil der Hexaaquochromionen in der Reaktionslösung in I überführt worden war, er-

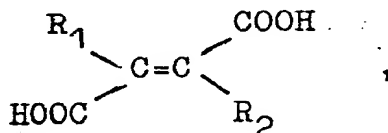
wies sich die erhaltene Lösung zur Behandlung von Metall-Metalloxid- und Glassubstraten hinsichtlich der Verbesserung der Haftung von anschliessend darauf aufgetragenen organischen Polymerisatüberzügen als wirksam.

### B e i s p i e l 3

Eine Lösung von I wurde wie folgt hergestellt: in einem Gesamtvolumen von 210 ml wurde eine wässrige Lösung von 40,0 g Chrom(III)-nitrat,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , und 23,20 g Fumarsäure hergestellt. Die anfänglich bei pH 2,3 vorliegende Lösung wurde 20 Minuten bei  $100^\circ \text{C}$  gehalten und dann auf  $24^\circ \text{C}$  gekühlt. Der sich durch die anfängliche Reaktion ergebende pH-Wert betrug 0,29. Zu der Lösung wurde unter Rühren 22,0 ml einer 0,998 n-Ammoniumbicarbonatlösung zugegeben und der pH-Wert auf 0,37 erhöht. Die Lösung wurde wiederum 30 Minuten bei  $100^\circ \text{C}$  gehalten, dann auf  $24^\circ \text{C}$  gekühlt, und man erhielt einen pH-Wert von 0,29. Dazu wurden 18,0 ml der 0,998 n-Ammoniumbicarbonatlösung unter Erhöhung des pH-Wertes auf 0,38 zugegeben. Die Lösung wurde wiederum 30 Minuten bei  $100^\circ \text{C}$  gehalten, dann auf  $24^\circ \text{C}$  gekühlt, wobei sich ein pH-Wert von 0,37 ergab. Zu dieser Lösung wurden dann weitere 10,0 ml der 0,998 n-Ammoniumbicarbonatlösung unter Erhöhung des pH-Wertes auf 0,40 zugegeben. Die Lösung wurde wiederum 50 Minuten bei  $100^\circ \text{C}$  gehalten, dann auf  $24^\circ \text{C}$  gekühlt, wobei sich ein pH-Wert von 0,29 ergab. Damit waren die Erhitzungsphasen beendet. Zu der Lösung wurden dann 96,1 ml der 0,998 n-Ammoniumbicarbonatlösung unter Erhöhung des pH-Wertes auf 2,20 zugegeben, um die Lösung zu stabilisieren. Die Lösung wurde auf 3 bis  $5^\circ \text{C}$  abgeschreckt und unter Entfernen überschüssiger Fumarsäure filtriert. Die Lösung wurde mit dem 19-fachen ihres Volumens an Wasser verdünnt, dann mit Ammoniumbicarbonatlösung auf pH 3,1 eingestellt, wobei dann eine tiefblaue Lösung erhalten wurde, die das durch eine der Kurven der Zeichnung wiedergegebene Absorptionsspektrum ergab. Dieses Beispiel erläutert die Herstellung einer ziemlich konzentrierten Lösung von ziemlich reinem I.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Herstellen von chromhaltigen, wässrigen Lösungen, bestehend aus einem oder mehreren wasserlöslichen Koordinationskomplexen, deren wässrige Lösungen eine purpurblaue Farbe aufweisen, aus
  - (a) Chrom(III), das sich aus einem wasserlöslichen Salz davon mit nicht koordinierten Nitrationen ableitet, wobei das Salz in Wasser  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ergibt, und
  - (b) einer trans-Säure der Formel



worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkylreste,  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  oder Phenylreste bedeuten, mit der Massgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der trans-Säure eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis einschliesslich 10 ist und das Verhältnis von Chrom(III) zu Säure zu Nitration in dem Komplex ungefähr 1 : 1 : 2 beträgt, und Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Chrom(III)-Salz, das das Hexaaquachromion ergibt, mit der entsprechenden Säure in wässriger Lösung bei 70 bis 100° C und einem pH-Wert von 0,29 bis 2,3, bis die Lösung eine purpurblaue Farbe aufweist, umsetzt und die Lösung abkühlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Erhitzen und Abkühlen ein- oder mehrmal wiederholt
3. Verwendung der Lösung nach Anspruch 1 zur Erhöhung der Haftfestigkeit eines Substrats aus Metall, Metalloxid oder Glas an Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, dass man

PC-3674/3674-A-Div. 2

23

entweder die fertige Lösung verwendet oder das Substrat  
bei deren Herstellung anwesend sein lässt.

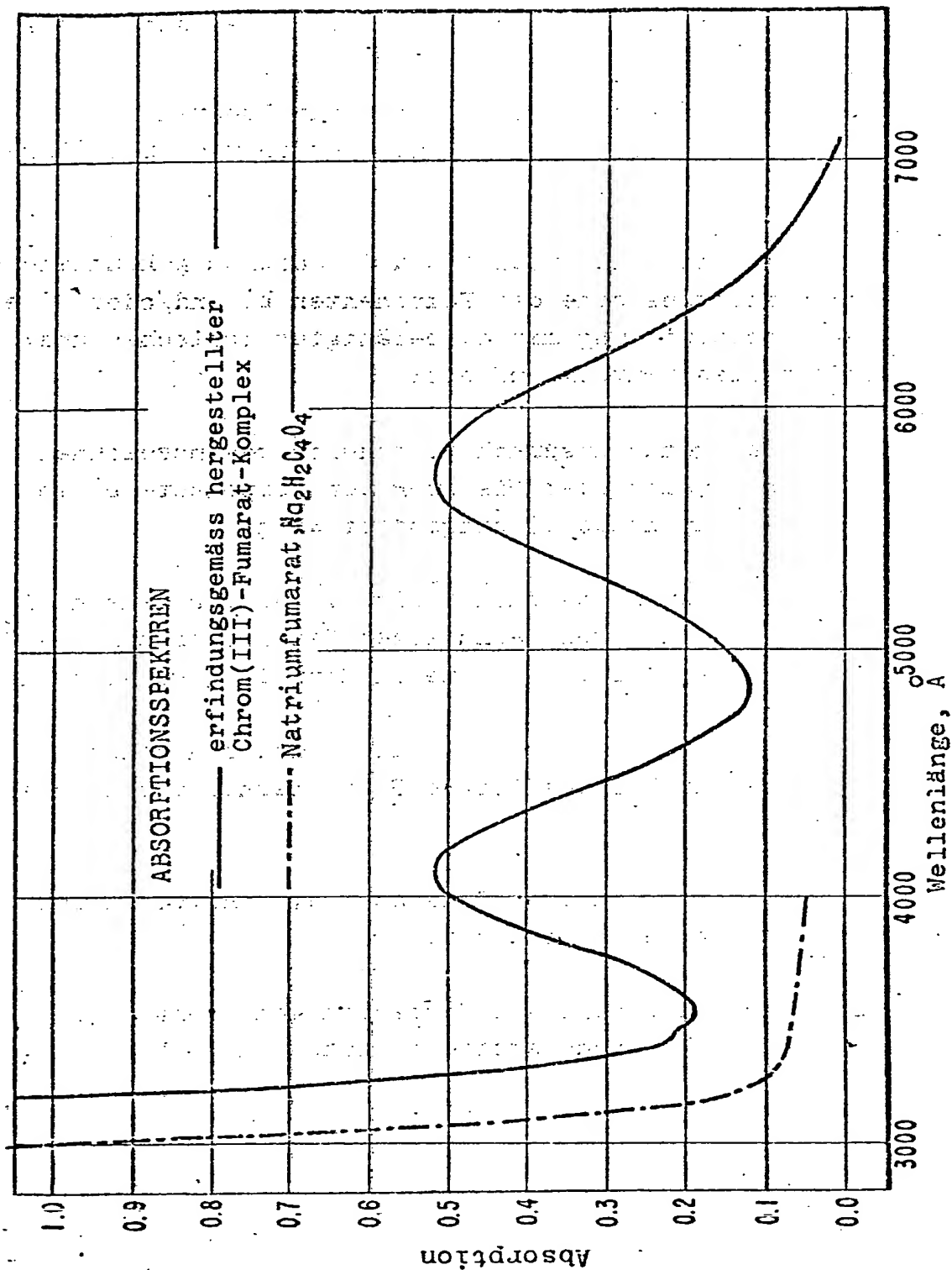
-----



24  
Leerseite

25

CO7C 57-14 AT:02.04.1971 OT:05.06.1975 ht



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**

**THIS PAGE BLANK (USPTO**